

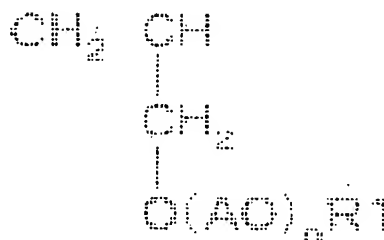
DISPERSANT FOR INORGANIC POWDER

Patent number: JP2000229233 (A)
Publication date: 2000-08-22
Inventor(s): KOBAYASHI AKIRA
Applicant(s): DENKI KAGAKU KOGYO KK
Classification:
- international: B01F17/52; C08F290/06; C09C3/10; C09D17/00; B01F17/52; C08F290/00; C09C3/10; C09D17/00; (IPC1-7): B01F17/52; C08F290/06; C09C3/10; C09D17/00
- european:
Application number: JP19990031541 19990209
Priority number(s): JP19990031541 19990209

Abstract of JP 2000229233 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a dispersant excellent in dispersion stability and hard caking resistance by specifying the number of moles of added alkylene oxide groups in a side chain of a copolymer of a polyalkylene glycol allyl ether and maleic anhydride or a hydrolyzate of the copolymer and the weight average molecular weight and polymerization degree of the copolymer.

SOLUTION: The dispersant comprises a copolymer of a polyalkylene glycol allyl ether of the formula and maleic anhydride. The weight average molecular weight of the copolymer measured by GPC is 30,000-150,000, preferably 50,000-100,000 (expressed in terms of polyethylene glycol) and the polymerization degree (m) of the copolymer calculated by dividing the weight average molecular weight by the total molecular weight of the polyalkylene glycol allyl ether and maleic anhydride is 10-70. In the formula, A is a 2-4C alkylene, (n) is an integer of 30-150, preferably 30-100, as the number of moles of added alkylene oxide groups and R1 is H or a 2-20C organic residue.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-229233
(P2000-229233A)

(43) 公開日 平成12年 8月22日 (2000. 8. 22)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
B 0 1 F 17/52		B 0 1 F 17/52	4 D 0 7 7
C 0 8 F 290/06		C 0 8 F 290/06	4 J 0 2 7
C 0 9 C 3/10		C 0 9 C 3/10	4 J 0 3 7
C 0 9 D 17/00		C 0 9 D 17/00	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平11-31541

(22) 出願日 平成11年 2月 9日 (1999. 2. 9)

(71) 出願人 000003296

電気化学工業株式会社

東京都千代田区有楽町 1 丁目 4 番 1 号

(72) 発明者 小林 亮

新潟県西頸城郡青海町大字青海2200番地

電気化学工業株式会社 青海工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無機粉末用分散剤

(57) 【要約】

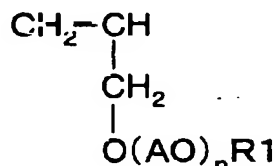
【課題】 分散性と長期の分散安定性を同時に兼ね備えた無機粉末用分散剤を提供する。

【解決手段】 側鎖のポリアルキレンオキサイド基付加モル数と共重合体主鎖の分子量が特定の範囲のポリアルキレングリコールアリルエーテルと無水マレイン酸の共重合体は、無機粉末の分散効果と、スラリー静置時の固い沈降層形成を抑制する効果を有しており、各種無機粉末用の分散に適した分散剤である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)で示されるポリアルキレングリコールアリルエーテルと無水マレイン酸の共重合体及び/又はその加水分解物からなり、それらの重量平均分子量が30,000~150,000である、耐ハードケーキ性に優れることを特徴とする無機粉末用分散剤。

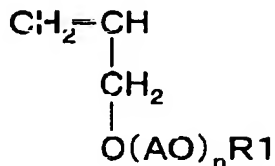
【化1】



(Aは炭素数2~4のアルキレン基、アルキレンオキサイド基付加モル数nは30~150、R1は水素または炭素数1~20の有機残基)

【請求項2】 一般式(1)で示されるポリアルキレングリコールアリルエーテルと無水マレイン酸の共重合体及び/又はその加水分解物からなり、それらの重量平均分子量が50,000~100,000である、耐ハードケーキ性に優れることを特徴とする無機粉末用分散剤。

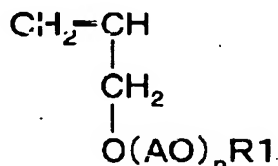
【化2】



(Aは炭素数2~4のアルキレン基、アルキレンオキサイド基付加モル数nは30~100、R1は水素または炭素数1~20の有機残基)

【請求項3】 一般式(1)で示されるポリアルキレングリコールアリルエーテルと無水マレイン酸の共重合体及び/又はその加水分解物からなり、それらの重合度nが10~70である、耐ハードケーキ性に優れることを特徴とする無機粉末用分散剤。

【化3】



(Aは炭素数2~4のアルキレン基、アルキレンオキサイド基付加モル数nは30~100、R1は水素または炭素数1~20の有機残基)

【請求項4】 請求項1乃至請求項3のいずれかーの請求項に記載の無機粉末用分散剤と無機粉末を含有してな

る無機粉末スラリー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は無機粉末用分散剤に関する。更に詳しくは、塗料、インキ等を使用される無機顔料、研磨材、セラミックス等を使用される無機粉末の分散剤に関する。

【0002】

【従来の技術】塗料、インキにおいて、無機顔料による隠蔽力、着色力等の特性を最大限に発揮する為に無機顔料を媒体中で高度に分散させる必要がある。研磨材においても、より高精度の研磨性を実現する為、砥粒粉体を固い凝集構造を形成しないよう、高度に分散させる必要がある。また、セラミックス成形においては、より品質が安定した成形体を得る為には、原料となるセラミックス粉体と各種配合物が常に均一な混合物となるよう、原料粉体を高度に分散させる必要がある。これら無機粉末分散のため、リグニン系、ナフタレン系等のスルホン酸塩系分散剤、アクリル酸系、マレイン酸系等のポリカルボン酸塩系分散剤等が使用されている。しかし、これらの分散剤を添加した無機粉末スラリーでも長期的な分散安定性が必ずしも十分でない。

【0003】そこで、分散性と長期的な分散安定性を同時に兼ね備えた分散剤として、側鎖にポリアルキレングリコール構造を有するカルボン酸系重合体が効果が高い事が認められている(特開平9-52921号、特開平10-219180号)。しかし、これら実施例に記載された重合体を用いても、スラリーを静置保管中に粒子の凝集が進行し、ハードケーキを形成し再分散が困難になる等の問題があり、このハードケーキの生成を抑制する耐ハードケーキ性に優れる分散剤が求められている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこの問題を解決するもので、無機粉末の分散性と長期的な分散安定性に優れ、特に耐ハードケーキ性に優れ、ハードケーキを形成しにくい分散剤を提供するものである。

【0005】

【課題を解決する為の手段】前記目的を達成する分散剤として、ポリアルキレングリコールアリルエーテルと無水マレイン酸の共重合体及び/又はその加水分解物において、側鎖のアルキレンオキサイド基付加モル数と共重合体の重量平均分子量又は重合度が特定の範囲のものが見出され、該分散剤は無機粉末に対して優れた分散性と、長期の分散安定性及び耐ハードケーキ性を有する。側鎖のアルキレンオキサイド基付加モル数と共重合体の重量平均分子量又は重合度が特定の範囲を外れると、それ以外の構造が同じものであっても長期の分散安定性及び耐ハードケーキ性が劣ることとなる。両物性に与える側鎖のアルキレンオキサイド基付加モル数と共重合体の重量平均分子量又は重合度の影響は極めて顕著である。

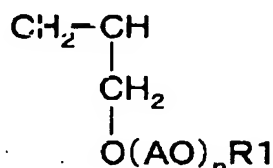
【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0007】ポリアルキレングリコールアリルエーテルと無水マレイン酸の共重合体とは、一般式(1)で示されるポリアルキレングリコールアリルエーテルと無水マレイン酸を共重合してなる共重合体である。

【0008】

【化4】



【0009】(Aは炭素数2~4のアルキレン基、アルキレンオキシド基付加モル数nは30~150の整数であり、好ましくは30~100、R1は水素または炭素数1~20の有機残基)

【0010】ポリアルキレングリコールアリルエーテルと無水マレイン酸の共重合体のカルボキシル基の一部または全部を加水分解した加水分解物も好適に使用することができる。加水分解物にはその塩も含まれる。塩としては例えばリチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属イオン、カルシウム、マグネシウム等のようなアルカリ土類金属イオン、アルミニウム、鉄などのような3価金属イオン、アンモニウム、エタノールアミン、ジメチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミンなどの有機アミン等が挙げられる。

【0011】無水マレイン酸には、無水マレイン酸の他に、無水マレイン酸誘導体や他の α 、 β -不飽和カルボン酸が含まれていても良い。

【0012】得られる共重合体の特性を変えない範囲で、スチレン、 α オレフィン等のオレフィン、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル等の低級アルキルビニルエーテルあるいはアリルエーテルなどの単量体を共重合することができる。

【0013】ポリアルキレングリコールアリルエーテルと無水マレイン酸の共重合体、その加水分解物(以下「ポリカルボン酸系共重合体」という)はそれぞれ単独で、或いは併用して無機粉末用分散剤に用いることができる。

【0014】ポリカルボン酸系共重合体の分子量は、GPCで測定した重量平均分子量が、ポリエチレングリコール換算で30,000~150,000であり、好ましくは50,000~100,000である。また、重合度mに換算した場合、mが10~70が好ましい範囲である。ここで重合度mとは、重量平均分子量をポリアルキレングリコールアリルエーテルと無水マレイン酸の

分子量の合計で除した数値である。重量平均分子量および重合度がその範囲を外れても、短期的には無機粉末に対して優れた分散性を示すが、長期的に無機粉末が沈降し、ケーキ状となるなど分散安定性で劣る。

【0015】ポリアルキレングリコールアリルエーテルのアルキレンオキシド基付加モル数nは30~150の範囲でなければならず、好ましくは30~100の範囲である。アルキレンオキシド基付加モル数nがその範囲にあると無機粉末を長期的に良好に分散し、ケーキの発生を防止することが可能となる。

【0016】ポリカルボン酸系共重合体の製造方法には、公知の重合手段、高分子反応手段を任意に適用する。本発明の共重合体は、溶媒中での重合及び無溶媒での重合にて得られる。本発明で使用される溶媒としては、ベンゼン、トルエン、エチルベンゼン等のベンゼン誘導体、酢酸エチルや酢酸イソプロピル等の有機酸エステル類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、四塩化炭素、クロロホルム等の有機ハロゲン化合物などがあげられるが、溶媒の除去、重合速度等を考慮するとベンゼン誘導体が好ましい。製造方法としては、例えば、ベンゾイルパーオキシド、アゾビスイソブチロニトリル等のラジカル触媒を使用し、溶媒中で、5~150℃でラジカル共重合を行う溶液重合、また、溶媒を使用せずにポリアルキレングリコールアリルエーテルに無水マレイン酸をよく溶解させた後、上述のラジカル触媒により5~150℃でバルク重合する製法である。

【0017】本発明の無機粉末用分散剤はポリカルボン酸系共重合体以外に、湿潤剤、消泡剤、PH調整剤、凍結安定剤、増粘剤、流動性改良剤、防腐剤、防食剤、バインダー樹脂、他の分散剤等を併用することができる。

【0018】本発明の無機粉末用分散剤は、無機粉末の分散に好適に使用できる事ができ、長期的な分散安定性に優れ、無機粉末の沈降によるケーキの発生を防止することができる。無機粉末としては無機顔料、研磨材、セラミックス粉等がある。無機顔料としては例えば、二酸化チタン、亜鉛華、塩基性硫酸鉛、鉛白、リトボン等の白顔料、カーボンブラック、松煙(ランプブラック)、ボーンブラック、黒鉛、酸化鉄、鉄黒等の黒色顔料、クロームバーミリオン・モリブデン赤、ベンガラ(酸化鉄)等の赤顔料、黄鉛、黄色酸化鉄、チタン黄、黄土(オーカー)等の黄色顔料、クロム緑、コバルト緑、酸化クロム等の緑顔料、群青、紺青等の青顔料、アルミニウム粉、ブロンズ粉、銅粉、ステンレススチール粉等の金属粉顔料、アスベスチン、炭酸カルシウム、クレイ、ケイソウ土、ホワイต์カーボン、ベントナイト、タルク、沈降性硫酸マグネシウム、バライト、沈降性硫酸バリウム、マイカ、セッコウ等の体質顔料、カオリン、サチンホワイト、水酸化アルミニウム、チタンホワイト等の塗工紙用顔料等が挙げられるが、特にこれらに限定はされ

ない。

【0019】本発明の無機粉末用分散剤はこの他に、研磨材用の砥粒分散やセラミックス成形時の分散に使用することができる。対象となる無機粉末としては例えば、酸化アルミ、ジルコニア、酸化セリウム、炭化珪素、炭化ホウ素、窒化ホウ素、炭化チタン、炭化タングステン、窒化チタン、サイアロン、窒化珪素等の砥粒及びセラミックス原料、コロイダルシリカ、ヒュームドシリカ、ダイヤモンド、コランダム、ペーナイト、ガーネット、エメリー、ケイ砂、軽石、ケイソウ土、ドロマイト等の砥粒が挙げられるが、特にこれらに限定はされない。

【0020】無機粉末用分散剤の使用量は、無機粉末に対して、0.01～20重量%、好ましくは0.05～10重量%である。使用形態は水に溶解し水溶液としても使用できるし、溶解温度が室温以上の場合には粉碎して粉体としても使用できる。

【0021】

【実施例】次に、実施例により本発明を更に詳細に説明する。

【0022】表1記載のポリカルボン酸系共重合体を水に溶解し、アンモニア中和しpH7のポリマー水溶液とした。得られたポリマー水溶液を使用し、ボールミルを

用いてポリカルボン酸系共重合体を純分として0.98重量部、ポリエーテル系消泡剤0.02重量部、酸化チタン、CR-550（石原産業製）20重量部、純水80重量部よりなる酸化チタンスラリーを製造した。再分散性評価の為、得られた酸化チタンスラリー500ccを直径75mm密閉容器に移し20℃にて静置した。1週静置後及び4週静置後スラリーに、重量25g、直径6mmガラス棒を静かに落下させた時の感触によりスラリー固さを評価した。次に、スラリー中に、直径50mm攪拌翼が100cc位置になるように静かに設置し、回転数400rpmにて60分攪拌後、スラリー上層部の濃度を固形分により測定し再分散性(%)=(攪拌後スラリー濃度)/(調整時スラリー濃度)×100を算出した。更に、再分散したスラリーの分散性を確認する為、塗工紙試験として、基紙として中性紙を用い、再分散スラリーを基紙の片面に50μmの厚さに塗布し、ぶつ、むら等がないものを○、ぶつ、むら等のあるものを×とした。比較ポリマーとしてポリアクリル酸についても同様に評価した。結果を表1に示す。

【0023】

【表1】

	ポリカルボン酸系共重合体				再分散性(%)		2週後ケーキ固さ(注1)	塗工紙試験
	R1	n	分子量(万)	m	1週後	2週後		
比較例1	CR-	8	2.2	40	96	68	×(ハード)	×
比較例2			5.0	96	94	70	×(ハード)	×
比較例3			8.6	165	93	63	×(ゲリ状)	×
比較例4			18.5	354	77	44	×(ゲリ状)	×
比較例5	CR-	33	2.4	15	98	74	×(ハード)	×
実施例1			4.7	29	100	98	△	○
実施例2			5.5	34	100	100	○	○
実施例3			8.0	49	100	100	○	○
実施例4			13.8	85	100	99	△	○
比較例6			17.5	108	98	71	△	×
比較例7	CR-	44	2.3	11	99	75	×(ハード)	×
実施例5			3.2	15	100	99	△	○
実施例6			5.3	25	100	100	○	○
実施例7			8.9	42	100	100	○	○
実施例8			14.7	70	100	97	△	○
比較例8			22.1	105	98	70	△	×
実施例9	CR-	68	5.6	18	100	100	○	○
実施例10			8.8	28	100	100	○	○
実施例11	CR-	100	5.4	12	100	100	○	○
実施例12			9.3	20	100	100	○	○
実施例13	CR-	135	5.1	8	100	100	△	○
実施例14			8.9	15	100	100	△	○
比較例9	※別表記載		5.4	-	68	46	×(ハード)	×

【0024】(注1)ケーキ固さ判定基準

○：ガラス棒が抵抗なく自重で底部に達する。

△：ガラス棒が自重では底部に達するが、若干抵抗感がある。

×：ガラス棒がハードケーキを形成しており力を加えても底部に達しない又は、フリン状の凝集屑を形成してい

る。

【0025】表1から明らかなように、本発明の無機粉末用分散剤により分散した無機粉末スラリーは、ハードケーキ及び凝集屑の形成が抑制され、4週静置後も再分散性に優れており、紙塗工試験においてもぶつ、むら等が無いことから、分散性及び分散安定化性に優れてお

り、取扱い易い事が判る、一方比較例に明らかなように本発明の重量平均分子量、アルキレンオキサイド基付加モル数、重合度を外れるものは再分散性、耐ハードケーキ性が著しく劣ることが明らかである、それらの物性に与える重量平均分子量、アルキレンオキサイド基付加モ

ル数、重合度の影響が顕著であることがわかる。

【0026】

【発明の効果】本発明の無機粉末用分散剤は、分散効果と分散安定効果を同時に兼ね備えており、各種無機粉末用スラリーの分散剤に適している。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4D077 AA03 AA08 AB02 AB03 AC05
BA02 BA03 CA13 CA15 CA17
DC04Z DC19Z DC26Z DD03X
DD09X DD12X DE02X DE04X
DE07X DE10X
4J027 AC02 AC03 AC04 AC07 AJ01
AJ02 BA02 BA03 BA04 BA05
CA12 CA14 CA15 CA16 CA18
CA34 CA36 CB03 CB09 CC02
CD08
4J037 AA02 AA04 AA05 AA08 AA10
AA11 AA13 AA15 AA17 AA19
AA22 CC17 DD04 DD24 EE28
EE43 FF15 FF23